

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

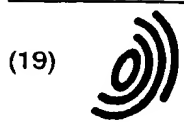
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 870 601 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

14.10.1998 Bulletin 1998/42

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 17/06**, C03C 17/36

(21) Numéro de dépôt: 97400822.9

(22) Date de dépôt: 10.04.1997

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(30) Priorité: 10.04.1997 DE 29606493 U

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:

• Häussler, Wulf
52477 Alsdorf (DE)

• Villari, Valentino

41372 Niederkrüchten (DE)

• Schicht, Heinz

06925 Bethau (DE)

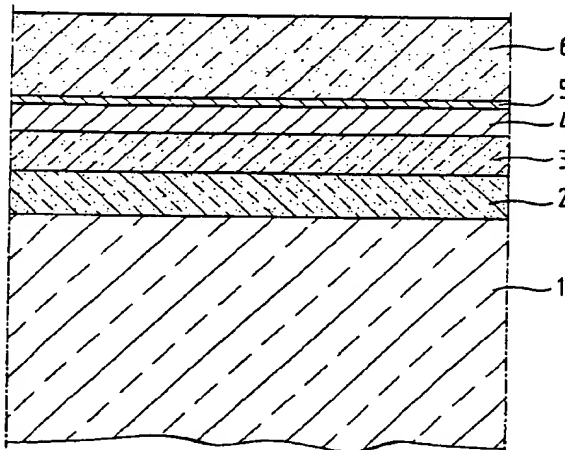
(74) Mandataire:

Renous Chan, Véronique et al
Saint-Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers (FR)

(54) Vitrage thermiquement isolant à basse émissivité

(57) L'invention a pour objet un vitrage thermiquement isolant pourvu d'un empilement de couches présentant une basse émissivité, une haute transmission dans le domaine visible du spectre, ainsi qu'un aspect neutre en transparence et en réflexion, cet empilement comportant une succession de couches disposées dans l'ordre suivant : SnO_2 - ZnO - Ag - métal sacrificiel - SnO_2 . Cet empilement présente, en commençant par la surface du verre, la structure ci-dessous, dont les couches possèdent, de préférence les épaisseurs suivantes :

SnO_2	18 à 22 nm
ZnO	16 à 22 nm
Ag	10 à 13 nm
Ni-Cr (80/20)	2 à 5 nm
SnO_2	38 à 42 nm



EP 0 870 601 A2

Description

L'invention a trait à un vitrage thermiquement isolant possédant un ensemble de couches qui présentent une basse émissivité, de préférence une haute transmission dans le domaine visible du spectre lumineux, ainsi qu'un aspect neutre en transparence et en réflexion, ces couches successives étant respectivement composées des matériaux ci-dessous et disposées dans l'ordre suivant : oxyde d'étain - oxyde de zinc - argent - métal sacrificiel - oxyde d'étain.

Les vitrages pourvus d'un empilement de couches minces et thermiquement isolant présentant une basse émissivité sont tout particulièrement employés comme vitrages d'isolation thermique. Pour une structure de vitre isolante donnée, le coefficient de transmission thermique est essentiellement déterminé par le pouvoir émissif des deux surfaces intérieures des verres, qui, disposées face à face, délimitent l'interstice présent dans le vitrage. Ce pouvoir émissif, également appelé émissivité et désigné par la lettre ϵ , est relativement élevé pour une surface de verre dépourvue de tout revêtement. Il se monte en effet à environ 0,85. L'emploi de vitrages possédant un revêtement à faible émission et présentant une émissivité ϵ inférieure ou égale à 0,7 sur le côté tourné vers l'interstice rempli de gaz permet de stopper quasi-totalement l'échange de rayonnement entre les surfaces de verre. Il devient donc possible de produire de cette manière des vitrages isolants dont le coefficient K (coefficient de transfert thermique calculé selon la norme ISO 10292) est égal, voire inférieur à 1,3 W/m²K, ce qui permet d'effectuer d'importantes économies d'énergie. Hormis une faible valeur de K, un vitrage isolant aux qualités optimales doit également posséder une capacité de transmission d'énergie globale (ou valeur g) aussi haute que possible, afin que l'utilisation passive de l'énergie solaire soit importante et donc que le bilan énergétique d'un bâtiment soit favorable. En outre, la couleur de réflexion de ce vitrage vers l'extérieur se doit d'être neutre, comme pour les vitrages isolants conventionnels.

Un tel vitrage présentant une succession de couches telle que celle mentionnée plus haut figure déjà dans le brevet DE-A1-39 41 027. Ce vitrage connu contient, dans l'ordre les couches suivantes : 15 nm de SnO₂ ; 14 nm de ZnO ; 12 nm d'Ag - 10 nm d'acier inoxydable à convertir en oxyde ; 14 nm de SnO₂ ; 10 nm de TiO₂. Ce vitrage est destiné à être utilisé comme vitrage de véhicule automobile pourvu d'un chauffage électrique. La combinaison de couches devra par conséquent présenter une haute conductivité électrique et une grande résistance thermique afin de pouvoir supporter le procédé de bombage et/ou de trempe des substrats verriers. Pendant l'échauffement des substrats de verre portés à une température leur permettant d'être bombés/trempés, cet échauffement précédant le processus de bombage/trempe, la couche de métal sacrificiel est convertie dans une large mesure en une couche d'oxyde métallique qui protège la couche d'argent de l'oxygène susceptible de s'infiltrer. Sur la couche supérieure d'oxyde d'étain a été disposée une autre couche composée de dioxyde de titane, censée permettre d'augmenter la résistance du vitrage à l'abrasion. Cette combinaison de couches connue nécessite entre outre que la couche d'oxyde de zinc située sous la couche d'argent présente une épaisseur de 15 nm maximum.

Un vitrage pourvu de cette structure de couches connu présente des propriétés intéressantes pour l'utilisation prévue comme vitrage chauffant de véhicule automobile. Cependant, pour l'emploi comme vitrage thermiquement isolant dans le secteur du bâtiment, il ne présente ni la haute transmission souhaitée dans le domaine visible du spectre, ni une émissivité optimale.

L'invention a pour objectif de perfectionner la structure de l'empilement de couches mentionné plus haut, de manière à réaliser un vitrage thermiquement isolant pourvu de propriétés particulièrement favorables à son utilisation dans le secteur du bâtiment, ce vitrage présentant une haute transmission lumineuse, supérieure à 80%, une haute neutralité de couleur en transmission et en réflexion, une basse émissivité inférieure ou égale à 0,05, ainsi qu'une haute capacité de transmission d'énergie globale.

Cet objectif peut être atteint en conformité avec l'invention, dans la mesure où la couche multiple présente, en commençant par la surface du substrat de type verre, la structure ci-dessous comportant la séquence de couches dont les épaisseurs sont les suivantes :

SnO ₂	10 à 30 nm, notamment 18 à 22 nm
ZnO	16 à 30 nm, notamment 16 à 22 nm
Ag	7 à 15 nm, notamment 10 à 13 nm
Ni-Cr (80/20)	0,5 à 5 nm, notamment 2 à 5 nm
SnO ₂	30 à 50 nm, notamment 38 à 42 nm

De manière plus générale, l'invention concerne un empilement de couches comprenant au moins une couche réfléchissant les rayons infrarouges du type couche en argent disposée entre deux revêtements à base de matériau diélec-

trique, avec de préférence au moins entre ladite couche et le revêtement de matériau diélectrique supérieur (le plus éloigné de la surface du substrat porteur de l'empilement), une couche ((sacrificielle)) déposée sous forme métallique et susceptible de s'oxyder au moins partiellement lors du dépôt des matériaux diélectriques supérieurs, tout particulièrement quand ils sont à base d'oxyde.

Sous la couche réfléchissante, on prévoit avantageusement un revêtement en matériau diélectrique ((multicouches)) comprenant la séquence SnO_2/ZnO ou $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ ou $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ ou WO_3/ZnO ou $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$. Avantageusement, on prévoit selon l'invention une épaisseur significative en ZnO, qui aurait un effet particulièrement bénéfique sur la qualité de dépôt de la couche réfléchissante. L'épaisseur de ZnO peut ainsi être d'au moins 16 nm, notamment de 16 à 30 nm. L'épaisseur de la ou des couches en matériau diélectrique sous la couche de ZnO est réglée de manière à ce que l'épaisseur totale géométrique du revêtement ((inférieur)) (entre couche réfléchissante et substrat porteur) soit par exemple comprise entre 30 et 70 nm. Ce revêtement ((inférieur)) peut aussi comporter une couche à base de Si_3N_4 , en plus ou à la place des couches d'oxyde sous-jacentes au ZnO.

Si l'on utilise une couche déposée sous forme métallique dite ((sacrificielle)) sur l'argent, celle-ci peut être choisie parmi l'un au moins des métaux suivants : nickel, chrome, alliage nickel-chrome, tantale, niobium, zinc, palladium, zirconium. Son épaisseur est modulable, notamment comprise entre 0,5 nm et 5 nm. Elle est généralement d'environ 1 à 2 nm.

Le revêtement diélectrique ((supérieur)) peut être monocouche ou multicouches, et notamment comporter au moins une couche de l'un des oxydes suivants : SnO_2 , ZnO, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , Sb_2O_5 , TiO_2 . Chacune des couches ou la couche, si elle est unique, peut aussi être en un mélange d'au moins deux de ces oxydes. Le revêtement peut aussi comporter des matériaux diélectriques du type Si_3N_4 . L'épaisseur géométrique totale du revêtement ((supérieur)) peut être choisie dans la même gamme que pour le revêtement ((inférieur)).

On peut aussi choisir de ((dédoubler)) les empilements précités, en utilisant non pas une, mais deux couches d'argent, le revêtement ((supérieur)) de la couche réfléchissante la plus proche du substrat porteur constituant le revêtement ((inférieur)) de la seconde, notamment.

La ou chacune des couches réfléchissantes du type argent a une épaisseur de préférence choisie entre 7 et 15 nm, notamment autour de 10-12 nm.

On applique donc l'invention essentiellement à la fabrication de vitrages multiples du type double ou triple vitrage. Avantageusement, au moins une des faces de l'un des substrats transparents du type verre constituant le vitrage est munie de l'empilement précédemment décrit. Pour un effet optimum, on peut prévoir que toutes les faces des substrats de type verriers tournés du côté de la (des) lame(s) de gaz intercalaire(s) soient pourvues de ce type d'empilement.

Avec l'invention, on peut réaliser des vitrages multiples, par exemple des double-vitrages dont la T_L dépasse 75 et même 80%, et dont l'émissivité est inférieure à 0,1 et même à 0,05 : les vitrages selon l'invention concilient haute transparence et hautes performances sur le plan thermique.

L'invention sera décrite ci-après de manière plus détaillée à l'aide d'un mode de réalisation précis non limitatif, illustré par la figure 1 représentant en coupe un substrat muni de l'empilement de couches (les proportions sont non respectées pour en faciliter la lecture).

Une structure en couches possédant ces propriétés avantageuses présente pour chacune des couches les épaisseurs suivantes :

SnO_2	20 nm
ZnO	17 nm
Ag	11 nm
Ni-Cr (80/20)	4 nm
SnO_2	40 nm

Un vitrage possédant cette structure de couches est représenté dans la figure annexée. Le vitrage 1 est, par exemple, constitué de verre flotté et présente une épaisseur de 4 mm. On dispose toute d'abord sur l'une des faces du verre flotté 1 la couche de diélectrique 2, constituée d'oxyde d'étain et épaisse de 20 nm, la couche diélectrique 3 d'oxyde de zinc de 17 nm d'épaisseur étant placée sur cette couche d'oxyde d'étain. La couche d'argent 4, épaisse de 11 nm, se trouve directement sur la couche d'oxyde de zinc. Sur cette couche d'argent est disposée la couche de métal sacrificiel, en Ni-Cr, épaisse de 4 nm, sur laquelle est à son tour déposée la couche diélectrique 6 en oxyde d'étain, dont l'épaisseur se monte à 40 nm.

La réalisation de cet empilement de couches se fait de manière connue, selon le procédé de pulvérisation catho-

diq. : assistée par champ magnétique, dans une unité industrielle de production en continu avec un nombre correspondant de zones cathodiques, les couches d'oxyde étant obtenues, comme c'est généralement l'habitude, par pulvérisation cathodique réactive, avec un gaz contenant de l'oxygène et à partir de cibles métalliques. Il convient en outre de veiller lors de l'exécution du procédé de dépôt, à ce que les paramètres de ce dernier soient déterminés et réglés de manière à obtenir les épaisseurs de couches souhaitées. On utilise un alliage de nickel/chrome, dans les proportions en poids respectives suivantes :

Ni = 80%
Cr = 20%,

pour la couche de métal sacrificiel. (La proportion de Cr peut être plus importante et atteindre jusqu'à 80% de l'alliage en poids).

Les mesures optiques effectuées sur un verre flotté, présentant une épaisseur de 4 nm et pourvu d'un revêtement constitué d'une structure de couches avantageuses selon l'invention, ont permis d'obtenir les valeurs suivantes :

ϵ (émissivité) : 0,04 (inférieur à 0,1, de préférence inférieure à 0,05)

T_L (transmission de la lumière visible) selon DIN 67507 : 82,5% (de préférence entre 75 et 85%).

Un vitrage isolant réalisé à partir de deux feuilles de verre flotté ainsi pourvues de revêtements et comportant un interstice large de 16 mm rempli de gaz argon, vitrage pour laquelle les surfaces du verre pourvues de revêtements sont tournées vers l'interstice contenant le gaz, présente une valeur g selon la norme DIN 67507 de 58% et une valeur K selon la norme DIN 52612 de 1,1 W/m²K.

Revendications

1. Vitrage thermiquement isolant pourvu d'un empilement de couches présentant une basse émissivité, une haute transmission dans le domaine visible du spectre, ainsi qu'un aspect neutre en transparence et en réflexion, cet empilement comportant une succession de couches disposées dans l'ordre suivant : SnO₂ - ZnO - Ag - métal sacrificiel - SnO₂, **caractérisé en ce que** l'empilement présente, en commençant par la surface du substrat de type verre, la structure ci-dessous, dont les couches possèdent, de préférence les épaisseurs suivantes :

SnO ₂	10 à 30 nm
ZnO	16 à 30 nm
Ag	7 à 15 nm
Ni-Cr (80/20)	0,5 à 5 nm
SnO ₂	30 à 50 nm

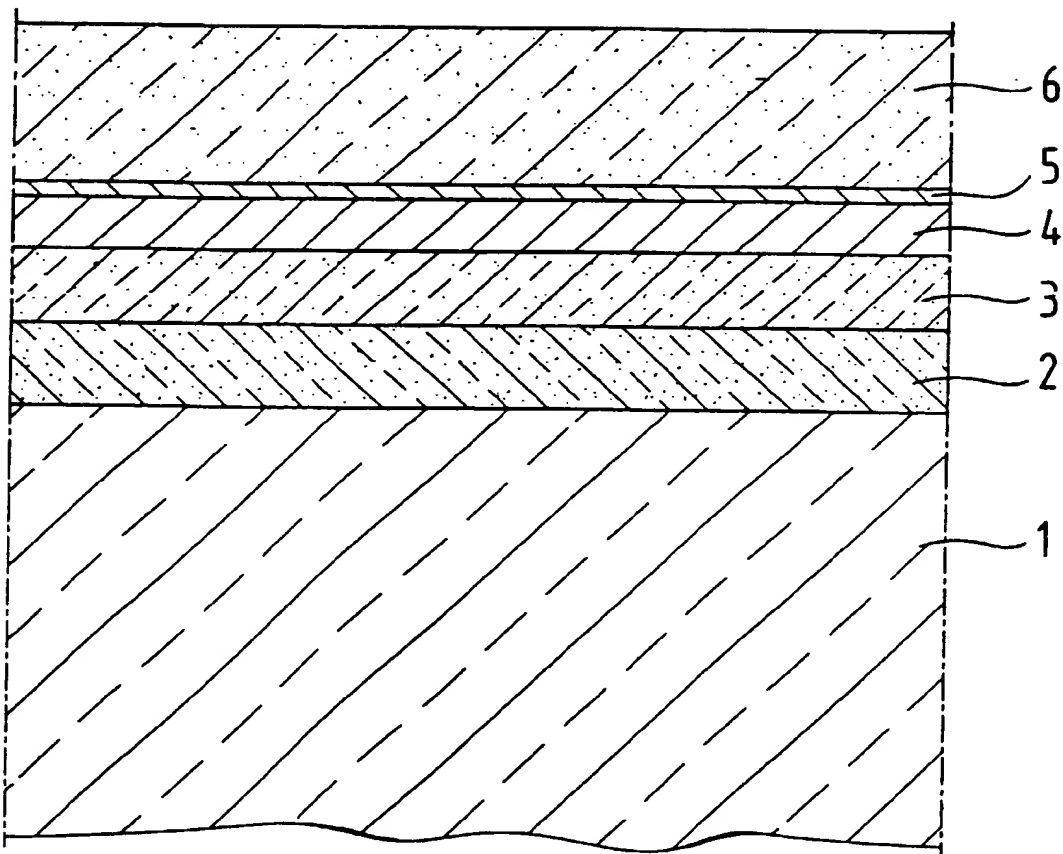
2. Vitrage thermiquement isolant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les différentes couches de l'empilement présentent les épaisseurs suivantes :

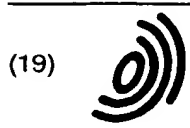
SnO ₂	20 nm
ZnO	17 nm
Ag	11 nm
Ni-Cr (80/20)	4 nm
SnO ₂	40 nm

3. Vitrage multiple du type double ou triple vitrage, à faible émissivité et haute transmission lumineuse, **caractérisé en ce qu'**au moins un de ses substrats transparents constitutifs du type substrat verrier est muni sur sa face tour-

née vers la lame de gaz d'un empilement de couches minces comprenant une couche réfléchissante du type couche métallique à base d'argent, disposée entre un revêtement diélectrique <<inférieur>> et un revêtement diélectrique <<supérieur>>, le revêtement diélectrique <<inférieur>> comprenant une couche de ZnO d'au moins 16 nm de préférence en contact direct avec la couche réfléchissante.

4. Vitrage selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le revêtement diélectrique <<inférieur>> associe à la couche de ZnO au moins une couche d'oxyde du type SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , Sb_2O_5 et/ou Si_3N_4 .
5. Vitrage selon la revendication 3 ou la revendication 4, **caractérisé en ce que** la couche réfléchissante est munie d'une couche sacrificielle métallique au moins partiellement oxydée et choisie à partir d'au moins un des métaux du type Ni, Cr, Zn, Pd, Zr, Nb, d'épaisseur de préférence comprise entre 0,5 et 5 nm.
6. Vitrage selon l'une des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que le** revêtement diélectrique <<supérieur>> comprend au moins une couche à base d'au moins un des oxydes suivants : SnO_2 , ZnO, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , Sb_2O_5 , TiO_2 et/ou de Si_3N_4 .
7. Vitrage selon l'une des revendications 3 à 6, **caractérisé en ce que** l'empilement comprend deux couches réfléchissantes du type couche d'argent.
8. Vitrage selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'empilement comprend la séquence de couches $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ni-Cr}/\text{SnO}_2$.
9. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** chacune des faces des substrats tournées vers la (les) lame(s) de gaz intercalaire(s) est (sont) munie(s) dudit empilement de couches minces.
10. Vitrage selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** présente une valeur de transmission lumineuse T_L supérieure à 75%, notamment supérieure à 80% et une émissivité inférieure à 0,1, notamment inférieure à 0,05.





Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) **EP 0 870 601 A3**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(88) Date de publication A3:
04.11.1998 Bulletin 1998/45

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 17/06, C03C 17/36**

(43) Date de publication A2:
14.10.1998 Bulletin 1998/42

(21) Numéro de dépôt: **97400822.9**

(22) Date de dépôt: **10.04.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL

(30) Priorité: **10.04.1997 DE 29606493 U**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• Häussler, Wulf
52477 Aisdorf (DE)

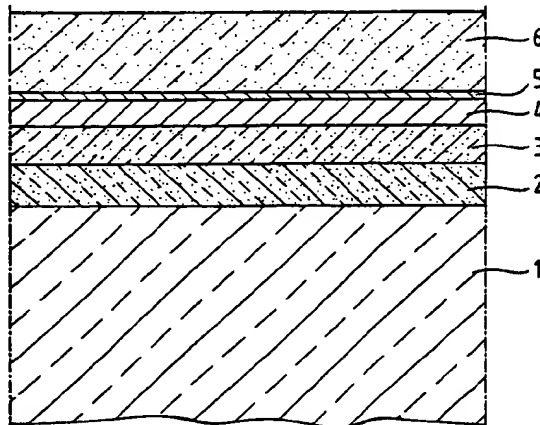
• Villari, Valentino
41372 Niederkrüchten (DE)
• Schicht, Heinz
06925 Bethau (DE)

(74) Mandataire:
Renous Chan, Véronique et al
Saint-Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers (FR)

(54) **Vitrage thermiquement isolant à basse émissivité**

(57) L'invention a pour objet un vitrage thermiquement isolant pourvu d'un empilement de couches présentant une basse émissivité, une haute transmission dans le domaine visible du spectre, ainsi qu'un aspect neutre en transparence et en réflexion, cet empilement comportant une succession de couches disposées dans l'ordre suivant: SnO_2 - ZnO - Ag - métal sacrificiel - SnO_2 . Cet empilement présente, en commençant par la surface du verre (1), la structure ci-dessous, dont les couches possèdent, de préférence les épaisseurs suivantes:

SnO_2 (2)	18 à 22 nm
ZnO (3)	16 à 22 nm
Ag (4)	10 à 13 nm
Ni-Cr (80/20)	2 à 5 nm
SnO_2 (6)	38 à 42 nm



EP 0 870 601 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0822

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
X	DE 296 06 493 U (VER GLASWERKE GMBH) 20 juin 1996 * page 3, alinéa 2 - page 4, alinéa 4 * * revendications *	1-3,8-10	B32B17/06 C03C17/36
X	EP 0 678 484 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 octobre 1995 * page 2, ligne 4 - ligne 16 * * page 4, ligne 9 - ligne 28 * * revendications; exemple 8; tableau 2 *	3-7,9,10	
X	US 5 229 881 A (DAY JAMES E ET AL) 20 juillet 1993 * colonne 2, ligne 11 - ligne 48 * * revendications *	3,4,6,8,9	
X	EP 0 718 250 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 26 juin 1996 * revendications; figure 1; exemples 3,4 *	3-8	
A	EP 0 745 569 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 4 décembre 1996 * revendications; exemple 7 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
A	DE 42 11 363 A (LEYBOLD AG) 7 octobre 1993 * page 2, ligne 10 - ligne 40; exemple 3 *	1-10	B32B C03C
D,A	DE 39 41 027 A (GLAVERBEL) 12 juillet 1990 * revendications; exemple 3 *	1-10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche BERLIN		Date d'achèvement de la recherche 27 août 1998	Examineur Kuehne, H-C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)